

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-017509

(43)Date of publication of application : 26.01.1993

(51)Int.Cl.

C08F 2/32

C08F 2/44

C08F265/02

C08F285/00

(21)Application number : 03-171447

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.07.1991

(72)Inventor : ITO KIICHI
YADA SHUHEI
OMORI YOSHIO
NAKAMURA TOSHIKO

(54) PRODUCTION OF HIGHLY WATER-ABSORBABLE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject polymer of large particle size and, good in bindability in high efficiency by producing a water-contg. highly water- absorbable polymer particle slurry by reverse-phase suspension polymerization of an acrylic monomer, etc., followed by addition of other monomer(s) and then polymerization to produce polymer flocculate granules.

CONSTITUTION: A water-soluble ethylenic unsaturated monomer mixture predominant in acrylic acid and its alkali metal salt or ammonium salt and containing, as necessary, a crosslinking agent is polymerized by water-in-oil type reverse- phase polymerization technique in the presence of water, a water-soluble radical polymerization initiator, dispersant and hydrophobic hydrocarbon solvent to produce a water-contg. highly water-absorbable polymer particle slurry. Subsequently, second polymerizable monomer(s) is added to this slurry and polymerized to obtain the objective highly water-absorbable polymer by forming granules consisting of highly water-absorbable polymer particles flocculates. Said polymerizable monomer (s) is at least one kind of compound selected from (meth) acrylic acid (salts), methyl methacrylate, N,N'-methylenebisarylamide, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3119900

[Date of registration] 13.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 08.03.2002

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-17509

(43) 公開日 平成5年(1993)1月26日

| (51) Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | F I |
|----------------------------|-------------|-----|
| C08F 2/32 | MCD 7442-4J | |
| 2/44 | MCR 7442-4J | |
| 265/02 | MQM 7142-4J | |
| 285/00 | MQX 7142-4J | |

審査請求 未請求 請求項の数2 (全6頁)

(21) 出願番号 特願平3-171447

(22) 出願日 平成3年(1991)7月11日

(71) 出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 伊 藤 喜 一

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 矢 田 修 平

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 大 森 美 穂

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高吸水性ポリマーの製造法

(57) 【要約】

【目的】 逆相懸濁重合で得られた高吸水性ポリマーを低コストで効率良く、大粒径となる様な造粒法を提供。

【構成】 アクリル酸系モノマーを逆相懸濁重合法により重合させて、含水した高吸水性ポリマーの粒子の懸濁したスラリー液を形成させ、つづいて該スラリー液中にさらに重合性単量体を添加して重合させて、前記高吸水性ポリマー粒子凝集物からなる粒子を造成することを特徴とする、高吸水性ポリマーの製造法。

【効果】 本発明では、極めて効率良く低コストにて、粒子径の大きな結着性の良い造粒物を製造することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 必要により架橋剤を含むアクリル酸およびそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩を主成分とする水溶性エチレン性不飽和単量体を、水、水溶性ラジカル重合開始剤、分散剤および疎水性炭化水素溶媒の存在下に、油中水滴型の逆相懸濁重合法により重合させて含水した高吸水性ポリマーの粒子の懸濁したスラリー液を形成させ、引きつづき該スラリー液中に更に重合性単量体を添加し、この重合性単量体を重合させて、前記高吸水性ポリマー粒子の凝集物からなる粒子を造成すること

を特徴とする、高吸水性ポリマーの製造法。
【請求項 2】 スラリー液中に添加する重合性単量体が、アクリル酸、アクリル酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、N, N' - メチレンビスアクリルアミドおよび N, N' - メチレンビスメタクリルアミド、から選ばれる一種または二種以上の混合物である、請求項 1 の高吸水性ポリマーの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 【発明の背景】

【産業上の利用分野】 本発明は、逆相懸濁重合により得られたビーズ状の高吸水性ポリマーの造粒法に関するものである。本発明により得られる高吸水性ポリマーは、ポリマー粒径が極めて大きくかつ結着力の強いものであるから、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料として、また土壌保水剤等の農園芸分野の他、土木建築用材料としても有利に使用できるものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、高吸水性ポリマーは、紙おむつや生理用品等の衛生材料のみならず、止水剤、結露防止材、鮮度保持材、溶剤脱水材等の産業用途、緑化、農園芸用途等にも利用されるようになってきており、これまでに種々のものが提案されている。

【0003】 この種の高吸水性ポリマーとしては、澱粉 - アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸（塩）、アクリル酸（塩） - ビニルアルコール共重合体、ポリエチレンオキシド等が知られている。

【0004】 しかしながら、これらの高吸水性ポリマーは、いずれもポリマー粒径において満足できるものとは言い難かった。特に逆相懸濁重合により得られるポリマーには種々の問題があった。例えば、アクリル酸アルカリ金属塩等の油中水滴型逆相懸濁重合において、分散剤として、特公昭 54 - 30710 号公報記載の HLB 3 ~ 6 のソルビタン脂肪酸エステル、特開昭 57 - 167302 号公報記載の HLB 6 ~ 9 のノニオン系界面活性剤あるいは特公昭 60 - 25045 号公報記載の HL

2

B 8 ~ 12 の界面活性剤を使用した場合、いずれも粒径が約 10 ~ 100 μm と細かい高吸水性ポリマーしか得られなかった。

【0005】 一方、特公昭 63 - 36321 号公報、特公昭 63 - 36322 号公報記載の分散剤に親油性カルボキシル基含有重合体を使用した場合には、粒径が数百 μm 程度のポリマーが得られるものの、分散剤とアクリル酸系モノマーとの親和性が高いため、重合反応時に塊状化しやすいという問題点があった。

【0006】 高吸水性ポリマーの粒径を大きくさせる方法として、特公平 1 - 17482 号公報、特開昭 57 - 158210 号公報には、分散剤として油溶性セルロースエステルまたはセルロースエーテルを使用する方法が示されているが、そのような方法には、乾燥時に残存した分散剤が溶融して、ポリマーが凝集したり、器壁等に付着しやすいという問題点があった。

【0007】 また、特開昭 62 - 172006 号公報記載の分散剤に HLB 2 ~ 16 のポリグリセリン脂肪酸エステルを使用した場合は、大粒径のポリマーが得られるとしても、それを安定に得るための製造条件の許容範囲が非常に狭いため、この条件から外れると塊状重合を起こし易くて、工業的な安定生産を考慮した場合には有利なものとは言い難かった。

【0008】 他方、特開昭 56 - 76419 号公報、特開昭 62 - 95307 号公報、特開昭 62 - 95308 号公報記載のように分散剤とヒドロキシエチルセルロースの共存下に重合を行った場合、付着や凝集問題の無い大粒径のポリマーが得られるが、しかしヒドロキシエチルセルロースのモノマーへの溶解操作が困難であり、これを均一に溶解させるためには特別な装置が必要であった。上記の様な一次粒子の大きな高吸水性ポリマーを得る方法はいずれもが種々の問題点を有していた。

【0009】 一方、上記に替る方法としては、高吸水性ポリマーの一次粒子を水やポリビニルアルコール等のバインダーを用いて造粒化する方法が提案されている。しかしながら、この方法の中でバインダーとして水を使用したものは、粒子同志の結着性が極めて弱く、一般的な搬送や取扱時に結着粒子が容易にこわれてしまうという問題がある。また、ポリビニルアルコールを使用するのは、結着性は改良されるものの多量のポリビニルアルコールを必要とし、かつ特殊な装置を必要とするためにコスト高となつて、必ずしも優位性ある手法ではなかった。また、特開平 1 - 126314 号公報には、ベースポリマーとしての吸水性樹脂に使用されている以上の重合開始剤及び架橋剤を含んでなるモノマー成分を、前記吸水性樹脂に含浸させ重合させて、前記吸水性樹脂の表面近傍の架橋密度を内部より高くして吸水速度を改良する方法が提案されている。しかしながら、この方法を応用した場合、含浸されるべきモノマー中に重合開始剤が含まれておりしかもベースポリマーとしての吸水性樹脂

10

20

30

40

50

に使用されている量以上の重合開始剤を含んでいる為に、ベースポリマー粒子同志の凝集能力は極めて小さいものとなって、その結果、結着性、造粒効率が極めて悪いものになってしまうという問題がある。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記した逆相懸濁重合法により得られるビーズ状ポリマーの粒径を改良する方法あるいは造粒法であって、安易で低コストであり、かつ結着性、造粒効率が良く、大きな造粒物を得る方法を提供しようとするものである。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

【発明の概要】

＜要旨＞本発明者等は、前記問題点を解決する為に鋭意検討した結果、アクリル酸系モノマーを主成分とする水溶性エチレン性不飽和単量体を油中水滴型の逆相懸濁重合法により重合を行って、含水した高吸水性ポリマーの粒子の懸濁したスラリー液を形成させ、引きつづき該スラリー液中に重合開始剤を添加せずにさらに重合性単量体を添加して重合させる事により、極めて効率良く高吸水性ポリマーが凝集し、結着性が強くかつ任意の大きな粒子径（200～5000 μ m）を有するものが容易に得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 2 】即ち、本発明による高吸水性ポリマーの製造法は、必要により架橋剤を含むアクリル酸およびそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩を主成分とする水溶性エチレン性不飽和単量体を、水、水溶性ラジカル重合開始剤、分散剤および疎水性炭化水素溶媒の存在下に、油中水滴型の逆相懸濁重合法により重合させて含水した高吸水性ポリマーの粒子の懸濁したスラリー液を形成させ、引きつづき該スラリー液中に更に重合性単量体を添加し、この重合性単量体を重合させて、前記高吸水性ポリマー粒子の凝集物からなる粒子を造成すること、を特徴とするものである。

【 0 0 1 3 】本発明では、重合性単量体を添加する事により、第一に逆相懸濁重合後のスラリー液に新たに重合開始剤を添加しなくても該重合性単量体が容易に重合する事、第二にそれと同時に前記ビーズ状高吸水性ポリマーを容易に凝集させて、結着性の優れた大きな造粒物が容易に得られるところに最大の特徴がある。

【 0 0 1 4 】本発明におけるこの特徴の第一の属性は、重合という公知の概念からは全く想定しえない現象であって、従ってこれを利用しての第二の属性は全く想定しえない思いがけなかったことと解される。

【 0 0 1 5 】＜効果＞本発明によれば、吸水倍率を低下させることなく、平均粒径の大きな、結着性の良い造粒物が得られる。このようなものは、例えば土壌保水剤、生理用ナプキン、紙おむつ等に適したものである。

【 0 0 1 6 】【発明の具体的説明】

＜水溶性エチレン性不飽和単量体＞本発明において使用

される水溶性エチレン性不飽和単量体は、アクリル酸およびそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩（以下、アクリル酸系モノマーということがある）を主成分として含有するものである。ここで「主成分とする」とは、上記アクリル酸系モノマーが80重量%以上（モノマー基準）占めることを意味するものである。そのようなアクリル酸系モノマーの好ましい具体例は、アクリル酸系モノマー標品中の全カルボキシル基の20モル%以上、好ましくは50モル%以上、がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩に中和されているものである。中和度が20モル%未満では、吸水能が小さくなり、またゲル強度も小さいものになってしまう。中和度の上限は90モル%程度である。ここで言うアルカリ金属塩とは、アクリル酸のカルボキシル基を、アルカリ金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等で中和させて得られた塩のことである。生成高吸水性ポリマーの性能、価格等の面から言えば、アクリル酸を水酸化ナトリウムにて中和した塩が特に好ましく用いられる。

【 0 0 1 7 】このような主成分としてのアクリル酸およびそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩には、例えばメタクリル酸（塩）、イタコン酸（塩）、アクリルアミド、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸（塩）、2 - （メタ）アクリロイルエタンスルホン酸（塩）、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等を共重合させることもできる。ここで、「（メタ）アクリロイル」および「（メタ）アクリレート」とは、「アクリロイル」および「メタクリロイル」、「アクリレート」および「メタクリレート」を総称して示すものである。本発明において採用されるアクリル酸系モノマーの濃度は、水溶液中で通常20重量%以上～飽和濃度、好ましくは30重量%以上～飽和濃度、である。

【 0 0 1 8 】また、上記アクリル酸系モノマーには、架橋剤成分を併用することもできる。架橋剤成分としては、分子内に二個以上の重合性不飽和基を有し、かつ前記アクリル酸系モノマーと共重合性を示す水溶性化合物、例えばN, N' - メチレンビスアクリルアミド、N, N' - メチレンビスメタクリルアミド等のビスアクリルアミド類、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等の長鎖ジアクリレート類等が一般的であり、且つ好ましい。

【 0 0 1 9 】上記架橋剤成分は、モノマー水溶液に対して、約0.001～0.5重量%、好ましくは約0.005～0.3重量%、の範囲で用いるのが適当である。

【 0 0 2 0 】＜ラジカル重合開始剤＞本発明に従って高吸水性ポリマーを製造する場合には、ラジカル重合開始剤を用いるのが普通である。本発明の製造法に於いて用いられるラジカル重合開始剤としては、水溶性のラジカル重合開始剤、例えば、過硫酸カリウムや過硫酸アンモ

ニウム等の過硫酸塩や、2, 2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)塩酸塩等のアゾ系開始剤が好ましい。これらの水溶性ラジカル開始剤は混合して使用しても良いし、また、例えば亜硫酸塩のような還元性物質や、アミン類等を組合せてレドックス型の開始剤にして使用することも可能である。過硫酸塩等は、モノマー水溶液に対して、通常は約0.001~5.0重量%、好ましくは約0.01~1.0重量%、の範囲で用いるのが適当である。

【0021】＜分散剤＞上記のようなアクリル酸系モノマーの溶存した水溶液を疎水性溶媒中に分散させて油中水滴型分散系を形成させるためには、適当な分散剤を使用することが普通であって、本発明においてもその通りである。

【0022】本発明で用いられる分散剤としては、非イオン性界面活性剤が好ましく、HLB2~7のものが用いられる。また、室温で固体であるものが好ましい。これはポリマーの表面状態、即ち、得られるポリマー粒子が相互に付着せず、凝塊を形成することがない性質をポリマーに与えるためである。このような非イオン系界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル等を挙げることができる。これらの内でもソルビタンモノステアレートが特に好ましい。

【0023】これらの界面活性剤の使用量は、重合性単量体に対して0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%、である。添加量が0.1重量%未満では分散効果が得られず塊状重合となり、ビーズ状の粒子は得られない。また10重量%超過では重合後のポリマーを乾燥させたときにポリマーが凝集する傾向があるので好ましくない。

【0024】＜疎水性炭化水素溶媒＞本発明に使用される疎水性炭化水素溶媒は、従来から逆相懸濁重合に用いられてきたものと本質的に異ならない。本発明では、例えば、(イ)脂肪族炭化水素類、例えばn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等、(ロ)脂環族炭化水素類、例えばシクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン等が好ましい。これらの内でも、シクロヘキサンが特に好ましい。

【0025】疎水性炭化水素溶媒の使用量は、アクリル酸系モノマーに対して0.5~10重量倍、好ましくは1~5重量倍、が採用される。使用量が0.5重量倍未満では安定に油中水滴型の懸濁溶液を形成できず、また10重量倍以上では処理装置等の容積効率が悪くなるので好ましくない。

【0026】＜重合、造粒操作及び重合性単量体＞以上に示した水溶性エチレン性不飽和単量体を、前記の水溶性ラジカル重合開始剤、水、分散剤および疎水性炭化水素溶媒存在下、油中水滴型の逆相懸濁重合に付して重合を行う。この時の重合温度は、用いる開始剤にもよるが、一般的には20~150℃、好ましくは30~10

0℃、である。また、重合時間は通常5分~6時間、好ましくは30分~3時間、である。

【0027】また、本重合ではチオール類、チオール酸類、二級アルコール類、アミン類、次亜リン酸塩類等の水溶性連鎖移動剤を用いることもできる。重合後の高吸水性ポリマーは、膨潤したビーズ状の粒子として油中にスラリー状に分散している。

【0028】本発明ではこの中に、さらにアクリル酸、アクリル酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート(いずれも、ポリエチレングリコール部分の分子量は、400~600程度)、N, N'-メチレンビスアクリルアミドおよびN, N'-メチレンビスメタクリルアミドから選ばれる一種または二種以上の重合性単量体を添加し、攪拌下該重合性単量体を重合させる。この時前記の様に本発明では重合開始剤は注入する必要はない。重合は、添加する重合性単量体の種類にもよるが、比較的スムーズに起こり、前記高吸水性ポリマー粒子が効率良く凝集した適度な大きさの造粒物がえられる。

【0029】本発明では添加する重合性単量体の中でも特に、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、2-ヒドロキシエチルメタクリレートおよびポリエチレングリコールジアクリレートが好ましい。これら重合性単量体の添加量は、用いる単量体の種類にもよるが、一般的に本重合ないし主重合に使用したアクリル酸系モノマーに対して0.5~50重量部、好ましくは1~35重量部、である。この添加量は攪拌速度と共に造粒物の粒子径を支配する極めて重要な因子であり、添加量が多くなるに従い粒子径は大きくなる。重合時の重合温度は20~100℃、好ましくは30~80℃、であり、重合時間は10分~5時間、好ましくは30~3時間、である。

【0030】得られた造粒物はさらに疎水性炭化水素溶媒との共沸により脱水処理を行ない、さらに必要に応じポリグリシジルエーテル、シランカップリング剤等により表面処理を施し、乾燥後粉碎、分級操作等を経て製品とすることができる。

【0031】

【実施例】以下の実施例及び参考例は、本発明をより具体的に説明するためのものである。尚、高吸水性ポリマーの①人工尿吸水倍率、②平均粒径、③ポリマーの結着性は、以下の方法に従い測定した。

【0032】①人工尿吸水倍率

高吸水性ポリマー約0.5gを精秤し、250メッシュのナイロン袋(20cm×10cmの大きさ)に入れ、500ccの人工尿に1時間浸せきする。その後ナイロン袋を引き上げ、15分水切りした後、重量を測定し、プラン

を補正して、下記式に従い人工尿吸水倍率を算出した。

$$\text{人工尿吸水倍率 (g/g)} = \frac{\text{乾燥ゲル重量 (g)}}{\text{乾燥ポリマー量 (g)}}$$

【0033】②平均粒径

A STM式標準フルイを上から8メッシュ、12メッシュ、20メッシュ、40メッシュ、60メッシュ、80メッシュ、100メッシュ、150メッシュ、200メッシュ、受け皿の順に組み合わせ、最上のフルイにポリマーを約50g入れ、ロータップ型自動フルイ振とう器にて1分間振とうさせた。フルイに残ったポリマーの重量を秤量し、全体量を100%とする割合を質量基準で算出する。次に対数目盛の横軸に粒子径、確率目盛の縦軸に積算フルイ下(質量基準)をプロットし、積算フルイ下%が50%の際の粒子径を平均粒子径とした。

【0034】③ポリマーの結着性

造粒ポリマーを手の指でこすり、容易に粉化するかどうかで下記のようにして評価した。

◎全く崩れず合格、○少し崩れるが合格、×容易に崩れ不合格

【0035】＜実施例1＞攪拌機、還流冷却器、温度計および窒素ガス導入管を付設した容量500mlの四つ口丸底フラスコに、シクロヘキサン12.2gを入れ、ソルビタンモノステアレート0.9gを添加して溶解させた後、窒素ガスを吹き込んで、溶存酸素を追いつ出した。別に、容量300mlのコニカルビーカー中でアクリル酸45gと水6.4gとの混合液に、氷冷下、水酸化ナトリウムの25%水溶液70.0gを加えてカルボキシル基の70%を中和した。この場合の水溶液に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として45重量%に相当する。次いで架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミド0.033g、水溶性連鎖移動剤として次亜りん酸ナトリウム0.0546g、及び重合開始剤として過硫酸カリウム0.0312gを加えて溶解させた後、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追いつ出した。前記の四つ口丸底フラスコの内容物に、この容量300mlのコニカルビーカーの内容物を添加し、攪拌して分散させ、窒素ガスをバブリングさせながら油浴によりフラスコ内温を昇温させ、その内温を65~70℃に保ち、攪拌しながら2時間重合させた。尚、攪拌は250rpmで行った。2時間後の内容物は水で膨潤した生成高吸水性ポリマーがシクロヘキサン中に分散してスラリー状となっていたが、引き続き内容物を60℃に保ち、重合性単量体としてアクリル酸5.45g(本重合ないし主重合に使用したアクリル酸系モノマーに対し10重量%)を徐々に添加し、1時間反応を行った。尚、回転数は250rpmである。

【0036】次いで、油浴の温度を上げ、フラスコ内のシクロヘキサンとの共沸により25%まで脱水を行った。脱水後攪拌を停止すると、造粒された湿潤ポリマー

粒子が丸底フラスコの底に沈降したので、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離できた。分離した湿潤ポリマーを減圧乾燥機に移し、80~90℃に加熱して付着したシクロヘキサン及び水を除去したところ、さらさらとした乾燥した高吸水性ポリマーの造粒物が得られた。

【0037】＜実施例2＞実施例1において、逆相懸濁重合後に添加する重合性単量体としてメタクリル酸メチル4.5g(本重合用アクリル酸系モノマーに対し、8.2重量%)を用いた以外は同処方、同操作にて反応を行ったところ、さらさらとした高吸水性ポリマーの大きな造粒物が得られた。

【0038】＜実施例3＞実施例1において、逆相懸濁重合後に添加する重合性単量体として2-ヒドロキシエチルメタクリレート2.25g(本/主重合用アクリル酸系モノマーに対し、4.1重量%)を用いた以外は同処方、同操作にて反応を行ったところ、さらさらとした高吸水性ポリマーの大きな造粒物が得られた。

【0039】＜実施例4＞実施例1において、逆相懸濁重合後に添加する重合性単量体として、2-ヒドロキシエチルアクリレート2.25g(本/主重合用アクリル酸系モノマーに対して4.1重量%)を用いた以外は同処方、同操作にて反応を行ったところ、さらさらとした高吸水性ポリマーの造粒物が得られた。

【0040】＜実施例5＞実施例1において、逆相懸濁重合後に添加する重合性単量体としてポリエチレングリコールジアクリレート(PEG-400)2.25g(本/主重合用アクリル酸系モノマーに対して4.1重量%)とアクリル酸6.75g(本/主重合用アクリル酸系モノマーに対して12.4重量%)の混合物を用いた以外は、同処方、同操作にて反応を行ったところ、さらさらとした高吸水性ポリマーの造粒物が得られた。

【0041】＜実施例6＞実施例1において、逆相懸濁重合後に添加する重合性単量体として、メタクリル酸4.5g(本/主重合用アクリル酸系モノマーに対して8.2重量%)を用いた以外は同処方、同操作にて反応を行ったところ、さらさらとした高吸水性ポリマーの大きな造粒物が得られた。

【0042】＜実施例7＞実施例1において、逆相懸濁重合後に添加するアクリル酸の量を9g(本/主重合用アクリル酸系モノマーに対して16.5重量%)とした以外は、同処方、同操作にて反応を行ったところ、さらさらとした高吸水性ポリマーの造粒物が得られた。

【0043】＜実施例8＞実施例1において、逆相懸濁重合後に添加するアクリル酸の量を13.5g(本/主重合用アクリル酸系モノマーに対して24.7重量%)

とした以外は、同処方、同操作にて反応を行ったところ、さらさらとした高吸水性ポリマーの大きな造粒物が得られた。

【0044】＜参考例1＞実施例1において、逆相懸濁重合後のスラリーに重合性単量体を添加せず、そのまま脱水、乾燥を行ったところ、さらさらとした高吸水性ポリ

マー粉体が得られた。

【0045】以上の実施例、比較例で得られたポリマーの①人工尿吸水倍率、②平均粒径、③ポリマーの結着性を前記の方法で測定した。表1は、その結果を示すものである。

【0046】

表 1

| 実施例／ 比較例 | 人工尿吸水倍率 (g/gポリマー) | 平均粒径 (μm) | ポリマー結着性 |
|-------------|----------------------|-----------|---------|
| 実施例1 | 42.5 | 210 | ○ |
| 実施例2 | 39.2 | 1621 | ◎ |
| 実施例3 | 43.3 | 3062 | ◎ |
| 実施例4 | 39.5 | 205 | ○ |
| 実施例5 | 41.8 | 1717 | ◎ |
| 実施例6 | 38.0 | 1063 | ○ |
| 実施例7 | 41.0 | 355 | ○ |
| 実施例8 | 40.5 | 848 | ○ |
| 参考例1 | 42.5 | 100 | 造粒せず |

【0047】前記の表1に示されるように、本発明の造粒法では、重合性単量体の一種あるいは二種以上の混合物を逆相懸濁重合後のスラリー溶液中にラジカル重合開始剤を注入せず、添加することにより極めて効率良く、吸水倍率を低下させることなく、平均粒径の大きな、かつポリマー結着性の良い造粒物が得られことが判る。

【0048】

【発明の効果】本発明によって得られた高吸水性ポリマーは、本粒径であることを利用して土壌保水剤等の農園芸分野のみならず、生理用ナプキン、紙おむつ等として有利に使用出来るものであることは「課題を解決するための手段」の項において前記したところである。

フロントページの続き

(72)発明者 中 村 俊 子

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内